

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 00 00463

2 803 743

(51) Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/02, A 61 K 7/027, 7/06, 7/043

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 14.01.00.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 20.07.01 Bulletin 01/29.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : ATOFINA — FR.

(72) Inventeur(s) : BIVER CLAUDINE, LEIBLER  
LUDWIK, DOMINGUES DOS SANTOS FABRICE et  
DRUJON XAVIER.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) COMPOSITIONS COSMÉTIQUES CONTENANT DES DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYMERES,  
FILMOGENES EN L'ABSENCE DE SOLVANT ORGANIQUE.

(57) L'invention décrit des compositions cosmétiques con-  
tenant au moins une dispersion aqueuse de polymère filmo-  
gène à température ambiante sans co-solvant, ni plastifiant.  
Ces dispersions sans solvant organique sèchent rapide-  
ment et donnent des films homogènes, brillants, non col-  
lants et résistants à l'abrasion. Ces dispersions sont  
constituées de particules de polymère structurées ayant un  
ou des domaines à caractère mou ( $T_g < 20^\circ C$ ) et un ou des  
domaines à caractère dur ( $T_g > 40^\circ C$ ).

L'invention décrit aussi les applications de ces disper-  
sions dans des compositions cosmétiques, tels que des ver-  
nis à ongles, des mascaras ou des rouges à lèvres.

FR 2 803 743 - A1



COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT DES DISPERSIONS AQUEUSES  
DE POLYMERES FILMOGENES EN L'ABSENCE DE SOLVANT ORGANIQUE

L'invention se rapporte au domaine des dispersions aqueuses de polymères utilisées dans des compositions cosmétiques. Elle concerne en particulier les dispersions aqueuses de polymère filmogène sans solvant de coalescence et leur utilisation dans des formulations pour maquillage telles que des vernis à ongles, des bases pour vernis à ongles, des mascaras ou des rouges à lèvres. Elle concerne également l'utilisation de ces dispersions aqueuses filmogènes dans des formulations pour le soin des cheveux, par exemple pour des gels ou des mousses coiffants.

Les vernis à ongles traditionnels, notamment les vernis à ongles à base de nitrocelluloses, contiennent des quantités importantes de solvants, diluants ou plastifiants organiques. Or la présence de solvants dans les vernis à ongles et dans les formulations cosmétiques, en général, présente des risques potentiels de toxicité et d'inflammabilité tant lors de la fabrication ou de l'application des formulations que lors du contact avec la peau ou les tissus vivants.

Des vernis à ongles aqueux exempts de solvant ou n'en contenant que de faibles quantités, de l'ordre de quelques %, semblent appelés à un développement certain.

La plupart des vernis à ongles aqueux décrits dans l'art antérieur contiennent comme substance filmogène des copolymères en solution dans l'eau ou dispersés sous la forme d'un latex. Les copolymères les plus utilisés sont obtenus par polymérisation radicalaire de monomères vinyliques, acryliques et/ou styréniques.

Le brevet US 4,158,053 décrit par exemple des formulations de vernis à ongles comportant un copolymère de monomères acryliques et/ou styréniques dont la température de transition vitreuse (Tg) est comprise entre -10°C et 50°C. Les propriétés des vernis obtenus ne sont pas entièrement satisfaisantes. Si les copolymères utilisés ont une Tg inférieure à la température de l'ongle, les vernis présentent du collant superficiel. Si leur Tg est supérieure à la température de l'ongle, il est nécessaire d'incorporer des plastifiants dans la formulation pour obtenir une bonne filmification après application.

EP 679384 et JP 09071512 décrivent également des compositions aqueuses pour vernis à ongles comportant des polymères filmogènes en présence de teneurs importantes en plastifiants.

Une propriété importante recherchée pour les vernis à ongles est l'impression de sec au toucher en moins de 10 minutes après application. Or les plastifiants présents dans les vernis à ongles ont souvent des températures d'ébullition élevées. Ils s'évaporent donc lentement et les vernis restent collant longtemps.

Plusieurs voies sont travaillées actuellement pour limiter l'utilisation de co-solvants ou de plastifiants dans les formulations aqueuses. La première voie consiste à 5 mélanger deux latex de Tg différentes, l'un possédant une Tg inférieure à la température ambiante et, l'autre, possédant une Tg supérieure à la température ambiante. Cette voie 10 est décrite, par exemple, dans JP 06298624, JP 11209244 et FR 2718350 pour des compositions pour vernis à ongles et dans EP 909157 pour des compositions cosmétiques pour le soin des cheveux ou le maquillage des yeux. Après séchage de 15 telles compositions, on observe souvent une baisse de brillance des films liée à l'incompatibilité entre les différents constituants du mélange ainsi qu'une faible résistance à l'eau qui se traduit par un blanchiment des films. La deuxième voie, décrite par exemple dans US 5922334, consiste à utiliser une dispersion de polymère 20 comportant au moins une phase interne de Tg supérieure à 30°C et au moins une phase externe de Tg comprise entre -15°C et 35°C. Pour obtenir des propriétés correctes avec ces dispersions, il est néanmoins recommandé d'utiliser des teneurs de l'ordre de 15 à 25 % d'agents de coalescence, tels que des alkyl glycols qui s'évaporent lentement.

Les solutions connues actuellement ne sont donc pas entièrement satisfaisantes dans la mesure où les compositions aqueuses proposées contiennent toujours des 25 quantités non négligeables de co-solvant ou de plastifiants qui, d'une part, sont toxiques et, d'autre part, entraînent un séchage lent des vernis après application.

Le problème restant à résoudre est donc la préparation d'une composition cosmétique contenant peu ou pas de solvant, séchant rapidement et conduisant à un film dur, non collant, résistant à l'abrasion et pouvant s'enlever facilement.

30 La demanderesse a trouvé que l'utilisation dans une formulation cosmétique de dispersions aqueuses de particules de polymère comportant au moins une phase interne formée par un polymère à caractère mou de température de transition vitreuse inférieure

à 20°C, et au moins une phase externe formée par un polymère à caractère dur de température de transition vitreuse supérieure à 40°C permet d'obtenir des vernis avec peu ou pas de solvant, facilement applicables, notamment sur les ongles. Ces vernis sèchent en moins de dix minutes et conduisent à des films 5 homogènes, brillants, non collants et ayant une bonne résistance à l'abrasion. En fonction de la composition chimique des particules, ces vernis peuvent se peler ou s'éliminer facilement avec un dissolvant classique tel que l'acétone.

L'objet de la présente invention est donc une composition cosmétique, en particulier une composition pour vernis à ongles, qui contient de telles dispersions 10 aqueuses de polymères et les additifs cosmétiques connus de l'homme du métier, tels que des agents anti-mousse, des agents mouillants, des épaississants, des colorants, des charges, des parfums, etc... Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être utilisée en tant que base pour vernis, en tant que vernis incolore ou teinté, et/ou en tant que base de soins pour les ongles, de soin et/ou 15 d'hygiène pour la peau, de soin de lavage et conditionnement pour les cheveux. Elles peuvent également être utilisées pour l'obtention d'un film que l'on peut peler.

L'utilisation selon l'invention de ces dispersions aqueuses de polymère dans des formulations cosmétiques devrait permettre de réduire, voire d'éliminer, l'utilisation des co-solvants et des plastifiants, d'où l'obtention directe de produits 20 cosmétiques moins inflammables, moins toxiques et séchant rapidement. L'utilisation des compositions permettant l'obtention de films pelables selon l'invention limite également l'utilisation des solvants tels que ceux présents dans les dissolvants classiques

Les formulations cosmétiques selon l'invention, notamment les vernis à 25 ongles, contiennent au moins une dispersion aqueuse de particules multiphasiques de polymères, chaque particule comprenant au moins deux phases distinctes :

- une première phase interne formée par un polymère P1 à caractère mou ayant une température de transition vitreuse ( $Tg_1$ ) inférieure à 20°C, et
- une deuxième phase externe formée par un polymère P2 à caractère dur 30 ayant une température de transition vitreuse ( $Tg_2$ ) supérieure à 40°C.

De préférence, les particules sont biphasiques et possèdent une structure cœur/écorce.

De préférence, le cœur contient le polymère P1 et l'écorce contient le polymère P2.

De préférence, également, le polymère P1 a une Tg1 inférieure à 5°C et le polymère P2 a une Tg2 supérieure à 60°C.

5 Le polymère P1 est plus hydrophobe que le polymère P2, le polymère P2 comprenant au moins 50 % en poids de monomères hydrophobes.

De manière générale, le caractère hydrophobe d'un polymère est sa non solubilité dans l'eau ou bien son absence d'affinité vis-à-vis de l'eau. Selon l'invention, le caractère hydrophobe d'un polymère peut être défini à l'aide du paramètre de 10 solubilité  $\delta$  décrit dans « Properties of polymers » de D.W. Van Krevelen, 1990, 3<sup>ème</sup> édition, p.200. Ce paramètre permet de classer les différents polymères selon leur affinité vis-à-vis de l'eau. Selon l'invention, un polymère est hydrophobe si son  $\delta$  est inférieur à 26. De plus, si  $\delta_1$  d'un polymère 1 est inférieur à  $\delta_2$  d'un polymère 2, alors 1 est plus hydrophobe que 2.

15 Avantageusement, les polymères P1 et P2 des dispersions aqueuses selon l'invention contiennent :

- de 90 à 100 % en poids de motifs obtenus par polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe (I) constitué par les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) esters de l'acide (méth)acrylique tels que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle et le (méth)acrylate de butyle, les hydroxy-alkyles 20 esters de l'acide (méth)acrylique, les esters vinyliques des acides carboxyliques linéaires ou ramifiés tels que l'acétate de vinyle et le stéarate de vinyle, le styrène, les alkylstyrènes tels que le méthyl-styrène, les haloalkylstyrènes tels que le chlorométhylstyrène, le (méth)acrylamide, l'acrylonitrile, le chlorure de vinyle, les acides (méth)acryliques et leurs dérivés tels que les anhydrides, les monomères comportant des fonctions acides ou basiques tels que l'acide itaconique, l'acide maléique, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques silanés tels que le méthacryloxypropyl triéthoxy ou triisopropoxysilane, les monomères 25 contenant des groupes acétoacétoxy, tel que l'acétoacétoxyéthyl (méth)acrylate et

de 0 à 10 % en poids de motifs obtenus par polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe (II) constitué par les esters allyliques d'acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques, tels que l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle et le maléate ou phthalate de diallyle, les diènes conjugués tels que le butadiène et l'isoprène, les poly(méth)acrylates de polyol tels que le diméthacrylate d'éthylèneglycol ou de triéthylène glycol, le diméthacrylate de 1,3 ou 1,4 butylèneglycol, le diacrylate de 1,4 butanediol et le tétraacrylate de pentaérythritol, le triméthylolpropane triacrylate, les polyvinyl benzènes tels que le divinylbenzène ou le trivinylbenzène et les dérivés polyallyliques tels que le cyanurate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle et le trimésate de triallyle.

Par (méth)acrylate ou (méth)acrylique, on signifie respectivement soit acrylate ou méthacrylate, soit acrylique ou méthacrylique.

Les monomères du groupe (II) agissent comme agents de réticulation dans les polymères P1 et P2.

En général, le polymère P1 à caractère mou est constitué majoritairement de motifs provenant de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylate ou méthacrylate de butyle, l'acrylate ou le méthacrylate de méthyle, l'acrylate ou le méthacrylate d'éthyle ou d'éthyl-2 hexyle, le styrène, cependant que le polymère P2 à caractère dur est généralement majoritairement constitué de motifs provenant de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le styrène, le chlorure de vinyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, l'hydroxyéthyl acrylate ou méthacrylate.

Dans le cas d'une structure cœur/écorce, de préférence seul le cœur est réticulé, les monomères réticulants préférés étant le diacrylate de 1,4-butanediol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate de triéthylène glycol et le triméthylolpropane triacrylate et la teneur en monomères réticulants étant comprise entre 0 et 10 % en poids, par rapport au poids total des particules.

Le polymère P2 dur peut être greffé directement sur le polymère P1 ou par l'introduction sur ce dernier de restes de motifs monomères. Ces restes de motifs monomères sont obtenus par l'incorporation dans le polymère P1 mou, de monomères greffants choisis soit parmi les diènes conjugués, les restes de motifs monomères

résultant de l'incorporation partielle en 1,2 du diène lors de la polymérisation, soit parmi les esters allyliques d'acides carboxyliques ou dicarboxyliques,  $\beta$ -insaturés, qui possèdent deux fonctions copolymérisables de réactivités différentes.

Les monomères greffants préférés selon l'invention sont le butadiène, le 5 méthacrylate d'allyle et le diallyle maléate.

Les polymères P1 et P2 selon l'invention, peuvent être préparés par polymérisation en émulsion en au moins deux étapes, comme décrit ci-après, à partir des monomères choisis dans le groupe (I) et éventuellement le groupe (II) ci-dessus.

La sélection des monomères tant pour le polymère P1 mou que pour le 10 polymère P2 dur, est conditionnée par les propriétés que l'on souhaite conférer aux polymères en question et, plus particulièrement, aux compositions cosmétiques selon l'invention. Dans le cas des vernis à ongles, on peut citer comme propriétés importantes :

- 15 - l'aptitude à filmifier et la résistance au frottement qui dépendent des températures de transition vitreuse des polymères P1 et P2,
- l'adhérence sur les ongles qui dépend de la nature des monomères présents dans le polymère P2 et de la teneur en tensioactif de la dispersion,
- la tenue à l'eau qui dépend de l'hydrophobie des monomères et de la teneur en tensioactif de la dispersion.

20 Cet ensemble de propriétés conditionne également la possibilité d'éliminer facilement le film de vernis déposé sur l'ongle par un simple pelage.

La demanderesse a notamment trouvé que tous les couples de polymères (P1, P2) ne conviennent pas pour obtenir des vernis résistants à l'abrasion. La résistance à l'abrasion n'est obtenue que lorsque les films, formés par évaporation de la dispersion aqueuse de polymères filmogènes, possèdent un module élastique et une contrainte nominale au seuil de déformation supérieurs respectivement à 60 MPa et 2,5 Mpa mesurés selon le test décrit plus loin.

30 Ces dispersions aqueuses de particules multiphasiques de polymère présentent la consistance et l'aspect d'un latex. La teneur en matière sèche dans ces dispersions est généralement comprise entre 10 et 50 % en poids, de préférence entre 20 et 45 %. Ces dispersions peuvent être directement employées seules ou en mélanges pour réaliser les compositions cosmétiques selon l'invention. L'homme du métier sait faire de telles

compositions cosmétiques. On indique ci-après quelques exemples d'additifs pouvant être introduits seuls ou en mélanges dans les compositions selon l'invention :

- Un agent anti-mousse, à une teneur de préférence comprise entre 0,01 % et 2 % en poids par rapport au poids total de la composition, par exemple une silicone ou un dérivé de silicone.
- Un agent mouillant non ionique ou anionique, ou un agent de tension de film, pour notamment favoriser l'application, puis la formation et la tension du film sur l'ongle. On utilise de préférence entre 0,01 % et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un tel agent, en général un polyéther modifié.
- Un agent épaississant, à une teneur de préférence comprise entre 0,01 % et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition, par exemple choisi parmi la cellulose et ses dérivés, les silicates, les argiles et les polymères synthétiques associatifs tels que les copolymères acryliques, les polymères de type polyuréthane ou les polyéther-polyol par exemple.
- Un agent conservateur pour éviter le développement de micro-organismes. On utilise de préférence entre 0,01 % et 2 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un tel agent, en général choisi parmi les dérivés de type imidazolidinyl-urée et les dérivés de type parabens, comme les alkylparahydroxybenzoates.
- Un pigment organique ou inorganique, coloré ou blanc, tel que ceux habituellement utilisés dans les vernis à ongles, à une teneur de préférence comprise entre 0,1 % et 5 % en poids du poids total de la composition, si l'on souhaite un vernis à ongles coloré.
- Un régulateur de pH tel que les amines, les hydroxydes alcalins, l'hydroxyde d'ammonium ou une combinaison de ces additifs.

La quantité de dispersions aqueuses de polymère filmogène contenue dans les compositions cosmétiques est généralement comprise entre 10 % et 95 % en poids, de préférence entre 40 % et 90 %. La teneur en matière active totale dans ces compositions pour vernis à ongles est typiquement comprise entre 10 et 60 % en poids, et de préférence entre 20 et 50 %.

Une dispersion aqueuse convenant pour la réalisation de compositions cosmétiques selon l'invention est une dispersion aqueuse ne contenant ni co-solvant, ni plastifiant, filmifiant par évaporation à une température inférieure à 40°C et de préférence proche de 25°C, la dispersion aqueuse selon l'invention étant constituée de 5 particules de polymères hydrophobes structurés en cœur/écorce, et contenant de :

- 70 à 90 % en poids d'au moins un polymère P1 à caractère mou, ayant une Tg inférieure à 20°C formant le cœur, et de
- 10 à 30 % en poids d'au moins un polymère P2 à caractère dur, ayant une Tg supérieure à 40°C formant l'écorce.
- 10 - De préférence, le cœur a une Tg1 inférieure à 5°C et l'écorce une Tg2 supérieure à 60°C. De plus, le cœur est généralement plus hydrophobe que l'écorce.

De manière générale, les dispersions aqueuses de l'invention sont préparés par polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères constitués :

- 15 - de 90 à 100 % en poids d'au moins un monomère choisi dans le groupe (I) et
- de 0 à 10 % en poids d'au moins un monomère choisi dans le groupe (II).

Ces dispersions aqueuses sont préparées par polymérisation en émulsion en au moins deux étapes selon les techniques de polymérisation bien connues de l'homme du métier.

20 La composition du mélange de monomères à polymériser à chaque étape dépend des propriétés qu'on souhaite donner aux polymères formés (Tg), et aux compositions cosmétiques les contenant (filmification, adhérence sur l'ongle, résistance à l'abrasion, tenue à l'eau).

Selon l'invention, on prépare dans une première étape le polymère P1 à caractère 25 mou et à Tg1 inférieure à 20°C constituant le cœur des particules, ensuite on procède à la préparation du polymère P2 à Tg2 supérieure à 40°C constituant l'écorce à caractère dur.

On notera que lorsque le mélange de monomères à polymériser pour former le cœur est plus hydrophobe que celui à polymériser pour former l'écorce, il est plus facile 30 d'obtenir des particules bien structurées.

Pour chaque étape, la réaction de polymérisation est préférentiellement conduite sous atmosphère inerte en présence d'amorceurs radicalaires. Le système d'amorçage

utilisé peut être un système oxydo-réducteur, un système thermique ou peroxydique tel que l'hydroperoxyde de tertio-butyle/bisulfate de sodium ou le di-isopropyl benzène, le persulfate de sodium ou de potassium, les quantités utilisées étant comprises entre 0,2 et 1 % en poids par rapport à la masse totale des monomères, préférentiellement entre 0,25 et 0,5 % en poids.

La réaction de polymérisation en émulsion selon l'invention est menée à une température comprise entre 25 et 150°C et est fonction de la nature du système d'amorçage utilisé.

La préparation des dispersions selon l'invention est effectuée de préférence selon un procédé de type semi-continu permettant de limiter les dérives des compositions qui sont fonction des différences de réactivité des différents monomères. L'introduction des monomères soit purs, soit sous forme d'une préémulsion avec une partie de l'eau et des tensio-actifs, est ainsi généralement réalisée sur une période de temps de 3 heures 30 à 5 heures. Il est également utile, bien que non indispensable d'effectuer un ensemencement de 1 à 15 % des monomères. Les systèmes émulsifiants utilisés dans le procédé de polymérisation en émulsion sont choisis dans la gamme des émulsifiants possédant une balance hydrophile/lipophile adaptée. Les systèmes préférés sont constitués par l'association d'un tensio-actif anionique, tel que le laurylsulfate de sodium, les nonylphénols sulfates éthoxylés, en particulier à 20-25 moles d'oxyde d'éthylène, le benzène dodécylsulfonate et les alcools gras éthoxylés, en particulier à 10-40 moles d'oxyde d'éthylène et les alcools gras éthoxylés.

La préparation des compositions cosmétiques selon l'invention est réalisée en ajoutant sous agitation les différents additifs désirés dans la dispersion du polymère filmogène considéré, ou l'inverse en ajoutant la dispersion du polymère filmogène dans une base aqueuse contenant ces additifs. La viscosité et le pH de la composition peuvent être ajustés en dernière étape si nécessaire. L'application des compositions selon l'invention peut être réalisée, en utilisant des techniques connues de l'homme de l'art, par exemple, au pinceau, au pochoir, etc...

Ces compositions appliquées sur un substrat sèchent à température ambiante sans intervention de co-solvant, ni de plastifiant, et donne après séchage un film continu, sans collant superficiel et ayant une bonne tenue mécanique, notamment une bonne résistance à l'abrasion. Certaines de ces compositions donnent un film qui peut se

5 peler facilement. Lorsque ces compositions sont des vernis à ongles, en particulier des bases pour vernis, on peut les appliquer directement sur l'ongle et les recouvrir ensuite d'un vernis conventionnel. On peut alors peler simultanément la base et le vernis conventionnel. On peut également appliquer les compositions selon l'invention sur un vernis conventionnel. Dans ce cas on ne peut pas peler l'ensemble.

Pour obtenir un effet particulier, il peut être avantageux d'ajouter aux compositions selon l'invention certains additifs tels que des filtres anti-UV, des parfums, des agents antistatiques ainsi que de l'eau si l'on veut diluer la composition.

10 Pour obtenir une bonne fixation des polymères selon l'invention sur les substrats sur lesquels ils sont appliqués, sur les ongles par exemple, il peut être également avantageux de les associer avec d'autres adjuvants, telles que des résines de fixation susceptibles de favoriser l'adhésion sur le substrat.

15 Les performances des compositions cosmétiques selon l'invention sont mesurées après application au moyen de tests classiques pour l'homme du métier.

15 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

#### Exemples

##### -Test de traction :

Le module élastique et la contrainte au seuil ont été déterminés à partir d'expériences de traction menées, à température ambiante, avec une machine de traction 20 Inström, modèle 5564, équipée d'un capteur de force de 10 N de gamme de précision +/- 2%. Ces expériences de traction ont été réalisées sur des éprouvettes rectangulaires de largeur 5 mm et d'épaisseur voisine de 250 µm, découpées à l'emporte de pièce dans les films obtenus par évaporation dans un moule de TEFLON de la dispersion du polymère filmogène. Ces éprouvettes sont stockées à 23°C et 50% d'humidité relative 25 pendant 7 jours avant les mesures. La distance initiale entre les mors qui maintiennent l'éprouvette est de typiquement 25 mm. La vitesse de traction utilisée est de 10 mm/mn ce qui correspond à une vitesse de déformation de  $6,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

##### -Les abréviations suivantes sont utilisées dans les exemples :

30 MAM : méthacrylate de méthyle

ABu : acrylate de n-butyle

AM : acide méthacrylique

- AE : acrylate d'éthyle  
HEMA : hydroxyéthyle méthacrylate  
BDA : diacrylate de butanediol-1,4  
MDA : maléate de diallyle

5

Exemple 1 : préparation d'un latex selon l'invention

On opère en deux étapes dans un réacteur de 5 litres équipé d'un agitateur, d'une prise de température et d'une double enveloppe parcourue par un fluide caloporteur pour le maintien du réacteur en température.

10        1<sup>re</sup> étape : Dans ce réacteur, maintenu à température ambiante, et sous agitation, on introduit après avoir effectué un dégazage à l'azote, 1480 g d'eau déminéralisée et 5 g de phosphate disodique, puis on dissout dans ce milieu 208 g d'une solution aqueuse de lauryl sulfate de sodium à 3,84% en poids, à titre d'agent émulsifiant, et 4,3 g de persulfate de potassium dissous dans 97,7 g d'eau.

15        On porte ensuite la température du contenu du réacteur à 80°C et on ajoute alors en continu audit contenu un mélange composé de 722 g d'acrylate de n-butyle, 309,4 g de méthacrylate de méthyle et 10,9 g de diacrylate de butanediol-1,4 sur une durée de une heure. Parallèlement, on ajoute audit contenu 0,96 g de bisulfite de sodium dissous dans 34 g d'eau sur une durée de une heure. A la fin de l'addition des 20 monomères et de la solution de bisulfite de sodium on maintient le réacteur à 80 °C sous agitation pendant 30 minutes.

25        On ajoute dans le réacteur maintenu à 80°C un mélange constitué de 26,5 g d'acrylate de n-butyle et 5,7 g de maléate de diallyle et 4,7 g d'une solution aqueuse de bisulfite de sodium à 4,47% en poids. Ensuite, on ajoute audit milieu réactionnel, en 30 minutes, un mélange de 66,05 g de méthacrylate de méthyle et de 0,28 g de persulfate de potassium dissous dans 6,37 g d'eau. On maintient la température à 80°C pendant une heure. On obtient le cœur mou des particules de latex avec une conversion de 98,4%, déterminée par gravimétrie.

30        2<sup>eme</sup> étape : Au milieu réactionnel précédemment obtenu, maintenu à 80°C, on ajoute sous agitation, 1 g de sulfoxylate formaldéhyde de sodium dans 4,2 g d'eau. On ajoute ensuite sur une période d'une heure un mélange de 182,5 g de méthacrylate de

méthyle, de 15,9 g d'acide méthacrylique et de 75 g d'eau, d'une part, et 0,86 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle dans 260 g d'eau, d'autre part.

Le contenu du réacteur est maintenu à 80°C pendant 30 minutes après la fin de l'addition de méthacrylate de méthyle, de l'acide méthacrylique et de l'  
5 d'hydroperoxyde de tertiobutyle et on ajoute audit contenu 0,5 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 0,21 g de bisulfite de sodium dans 10 g d'eau.

Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à 80°C pendant une heure. Au bout de cette durée, le contenu du réacteur est refroidi à température ambiante.

On obtient avec une conversion de 99 % un latex du copolymère greffé, dont le  
10 diamètre des particules (moyenne en poids déterminée par diffusion de lumière) est de 85,3 nm et l'extrait sec de 38,1 %. L'analyse thermique différentielle du polymère obtenu montre qu'il a 2 Tg, l'une située à -10°C, l'autre à 108°C. L'étude des propriétés mécaniques des films préparés par évaporation de la dispersion obtenue montre que ces  
15 films possèdent un module élastique et une contrainte au seuil de déformation de respectivement 102 MPa et 2,7 MPa.

#### Exemples 2 à 5 : préparation de latex selon l'invention

Des dispersions de particules multiphasiques de polymère ont été réalisées selon la méthode décrite dans l'exemple 1. Les quantités de monomères et autres  
20 additifs de synthèse introduits lors de la première étape sont identiques à celles de l'exemple 1. Les teneurs en monomères introduits dans la deuxième étape ont été modifiées comme indiqué dans le tableau 1 ci-après :

Tableau 1

| Exemple | Monomères introduits dans le réacteur<br>(% en poids rapportés au poids total des monomères dans les particules) |                   |
|---------|--|-------------------|
|         | En première étape  | En deuxième étape |
| 2       | 28 MAM/ 55,9 ABu/ 0,81 BDA/ 0,43 MDA   | 14,8 MAM          |
| 3       | 28 MAM/ 55,9 ABu/ 0,81 BDA/ 0,43 MDA   | 13,6 MAM/ 1,19 AE |

|   |  |                     |
|---|--|---------------------|
| 4 | 27,5 MAM/ 54,8 ABu/ 0,80 BDA/ 0,42 MDA | 14,5 MAM/ 2,0 AM    |
| 5 | 27,9 MAM/ 55,6 ABu/ 0,81 BDA/ 0,42 MDA | 14,8 MAM/ 0,46 HEMA |

Dans le but de bien mettre en évidence l'influence de la composition chimique  
5 des particules sur les propriétés des compositions pour vernis à ongles préparées selon  
l'invention, les exemples comparatifs suivants ont été réalisés.

Exemple 6 : exemple comparatif

Dans cet exemple, on réalise la synthèse d'une dispersion de particules  
10 multiphasiques de polymère qui lorsqu'elle est introduite comme seule dispersion  
filmogène dans une composition pour vernis à ongles, conduit à un vernis qui ne résiste  
pas à l'abrasion. La synthèse de cette dispersion est réalisée en deux étapes.

1<sup>re</sup> étape : Dans le réacteur, maintenu à température ambiante, et sous  
agitation, on introduit après avoir effectué un dégazage à l'azote, 1600 g d'eau  
15 déminéralisée et 4,8 g de phosphate disodique, puis on dissout dans ce milieu 200 g  
d'une solution aqueuse de lauryl sulfate de sodium à 20 % en poids, à titre d'agent  
émulsifiant, et 0,925 g de bisulfite de sodium dissous dans 34 g d'eau.

On porte ensuite la température du contenu du réacteur à 57°C et on ajoute  
alors audit contenu un mélange composé de 991,8 g d'acrylate de n-butyle et 9,2 g de  
20 diacrylate de butanediol-1,4. On amène la température du réacteur à 66°C et on ajoute  
au milieu réactionnel 1,3 g de persulfate de potassium dissous dans 11,2 g d'eau.

Après une élévation de température jusqu'à 80°C, on maintient le contenu du  
réacteur à cette température pendant 2 heures.

On ajoute dans le réacteur maintenu à 80°C un mélange constitué de 98,9 g  
25 d'acrylate de n-butyle et de 5,48 g de maléate de diallyle puis 0,15 g de persulfate de  
potassium dissous dans 3,05 g d'eau. On maintient la température à 80°C pendant une  
heure. On obtient le cœur mou des particules de latex avec une conversion de 98,4 %.

5        2<sup>ème</sup> étape : Au milieu réactionnel précédemment obtenu, maintenu à 80°C, on ajoute sous agitation, 1 g de sulfoxylate formaldéhyde de sodium dans 4 g d'eau. On ajoute ensuite, sur une période de une heure, un mélange de 272,9 g de méthacrylate de méthyle et de 45 g d'eau puis on ajoute 0,825 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle dans 269 g d'eau.

10      Le contenu du réacteur est maintenu à 80°C pendant 1 heure et demi après le début de l'addition de méthacrylate de méthyle. On ajoute alors, audit contenu, 0,5 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 0,18 g de bisulfite de sodium dissous dans respectivement 15,35 g et 14,82g d'eau. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à 80°C pendant une heure. Au bout de cette durée, le contenu du réacteur est refroidi à température ambiante.

15      On obtient avec une conversion de 98,9 % un latex du copolymère greffé, dont le diamètre moyen des particules est de 92 nm et l'extrait sec de 39,4 %. L'analyse thermique différentielle du polymère obtenu montre qu'il a 2 Tg, l'une située à -38°C, l'autre à 105°C. Les films préparés par évaporation de cette dispersion possèdent un module élastique et une contrainte au seuil de déformation de respectivement 33 MPa et 1,0 MPa.

20      Exemple 7 : exemple comparatif

Dans cet exemple, on réalise la synthèse d'une dispersion de particules multiphasiques de polymère qui lorsqu'elle est introduite comme seule dispersion filmogène dans une composition pour vernis à ongles, conduit à un vernis qui filmifie mal à température ambiante et donne des films craquelés.

25      On réalise la synthèse de cette dispersion en deux étapes comme décrit à l'exemple 6. Les quantités de monomères mises en œuvre sont les suivantes : 787,41 g d'ABu et 9,2 g de BDA, puis 98,9g ABu et 5,48 g de MDA dans la première étape et 477,24 g de MAM dans la deuxième étape.

30      On obtient avec une conversion de 98,4 % un latex, dont le diamètre moyen de particule est de 79 nm. L'analyse thermique différentielle du polymère obtenu montre qu'il a 2 Tg, l'une située à -38°C, l'autre à 105°C.

Les propriétés mécaniques des films préparés par évaporation de cette dispersion n'ont pu être déterminées car les films sont trop craquelés.

5

Les dispersions aqueuses de polymère filmogène selon l'invention ont été examinées dans des compositions pour vernis incolores sans solvant afin de mettre en évidence leurs propriétés et l'intérêt qu'elles procurent pour revêtir les ongles.

On prépare des vernis ayant la composition indiquée dans le tableau 2 ci-après :

10

Tableau 2

| Composition simplifiée pour vernis                   |      |
|--|------|
| Ingrédients  | g    |
| Dispersion aqueuse selon l'invention (~38% de m.a.*) | 70   |
| RHEO® 2100 (30 % de m.a.)                            | 0,38 |
| Hydroxyde d'ammoniaque (4,4 % de m.a.)               | 0,62 |
| Eau désionisée                                       | 4,7  |
| TEGO Foamex® 7447                                    | 2,27 |

m.a. : matière active

RHEO® 2100 : polymère épaisseur de la société COATEX

TEGO Foamex® 7447 : agent anti-mousse de la société TEGO Chemie

15

Le pH de la solution est ajusté entre 8 et 9 à l'aide d'une solution d'hydroxyde d'ammoniaque à 4,4 % en matière active.

#### Exemples 8 à 12 : Compositions filmogènes aqueuses selon l'invention.

Des compositions filmogènes sans solvant destinées à revêtir les ongles ont été préparées à partir des dispersions aqueuses des exemples 1 à 5, en ajoutant à ces dispersions les différents additifs indiqués dans le tableau 2. Ces additifs peuvent être introduits seuls ou en mélange. Une partie de l'eau servant à diluer la composition peut être utilisée pour diluer le polymère épaisseur à une teneur en matière active

d'environ 7 à 10 % avant son introduction dans la dispersion. L'homogénéisation est obtenue par simple agitation de tous les constituants à la température ambiante pendant environ 30 minutes. On obtient des vernis aisément applicables sur l'ongle, présentant une teneur en matière sèche de l'ordre de 43 % et une teneur en polymère filmogène de 5 l'ordre de 35%.

Ces 5 compositions pour vernis ont été appliquées à l'aide d'un applicateur usuel, par exemple de type BIRD®, sur une plaque de verre avec une épaisseur de film humide de 150 µm. Ces plaques de verre ont été séchées pendant 24 heures dans des conditions de température et d'humidité contrôlées à respectivement 23°C et 50 % 10 d'humidité relative.

Les films secs obtenus ont fait l'objet de divers tests de contrôle en ce qui concerne leur transparence, leur brillance, leur résistance au frottement, leur collant superficiel et leur tenue à l'eau.

Ces compositions sans solvant ont également été appliquées sur des ongles, à 15 l'aide d'un petit pinceau, pour évaluer leur temps de séchage à température ambiante. Le vernis aqueux « Zapping® », commercialisé par Lancôme, a été utilisé comme référence. Ce vernis contient des solvants tels que la méthyl pyrrolidone et un alcool. Le temps de séchage estimé correspond au temps nécessaire pour que le film soit sec au toucher. Ce temps de séchage est inférieur à 10 minutes dans tous les cas.

20 Tous les films sur verre et sur l'ongle présentent après séchage un aspect visuel homogène et transparent, avec notamment absence de grain et de craquelure.

La brillance est déterminée avec un brillancemètre (BRAIVE, Super 3 Gloss). On éclaire le film par une source lumineuse selon un angle d'incidence de 60° et on mesure le pourcentage de lumière réémise à 60° par le film. Plus la quantité de lumière 25 réémise est importante, plus le film est brillant.

Pour estimer la résistance au frottement d'un film, on frotte sa surface 400 fois avec un tampon feutre de dimensions 1,5\*1,5 cm<sup>2</sup>, dans un usomètre de type Veslic, sous une charge de 500 g. Puis, on mesure la brillance de la zone frottée comme indiqué précédemment. Plus la brillance diminue par rapport à la brillance initiale, moins le film résiste au frottement. On peut considérer qu'un film résiste bien au frottement si sa brillance ne chute pas de plus de 20% après le test de frottement.

Pour déterminer la tenue à l'eau des films, on pose les plaques de verre sur un fond noir, puis on dépose 10 gouttes d'eau déionisée sur le film et on note l'aspect du film au bout de 4 heures de contact avec l'eau. On laisse sécher le film et on note à nouveau l'aspect du film après séchage.

5 En contact avec l'eau :

EX : Le film ne change pas d'aspect

G : Le film gonfle

B : Le film blanchit légèrement

FB : Le film blanchit fortement

10

Après séchage :

EX : Aucune marque sur le film

EM : Légère empreinte résiduelle

B : Léger blanchiment résiduel

15

FB : Fort blanchiment résiduel

Les résultats des évaluations sont reportés dans le tableau 3 ci-après .

Tableau 3

| Exemple | Dispersion<br>de<br>l'exemple | Brillance<br>initiale (%) | Brillance<br>après<br>frottement<br>(%) | Tenue à l'eau          |                  |
|---------|-------------------------------|---------------------------|---|------------------------|------------------|
|         |                               |                           |   | Au contact<br>de l'eau | Après<br>séchage |
| 8       | 1                             | 83                        | 74                                      | B                      | EM               |
| 9       | 2                             | 80                        | 75                                      | EX                     | EX               |
| 10      | 3                             | 85                        | 76                                      | EX                     | EX               |
| 11      | 4                             | 84                        | 76                                      | G                      | EM               |
| 12      | 5                             | 84                        | 75                                      | B                      | EM               |

Les exemples 8 à 12 montrent que les films obtenus sont brillants et qu'ils résistent bien au frottement. Ils montrent également que leur tenue à l'eau dépend de la nature des monomères introduits dans la deuxième étape. Plus les monomères sont hydrophiles plus le film évolue en contact avec l'eau pendant 4 heures. Après séchage, 5 on constate que tous les films ont une très bonne résistance à ce test.

#### Exemple 13 : Comparatif

On réalise dans cet exemple une composition pour vernis incolore dans laquelle 10 on incorpore, comme seul polymère filmogène, la dispersion synthétisée à l'exemple 6 comparatif. A l'aide d'un applicateur de type BIRD®, on réalise sur une plaque de verre un film humide d'épaisseur 150 µm. On applique également ce vernis sur l'ongle. Les films obtenus sur verre et sur l'ongle présentent après séchage un aspect visuel homogène et transparent, avec notamment absence de grain et de craquelure.

15 Cependant, on obtient ici un vernis qui ne résiste pas à l'abrasion. En effet, la brillance initiale mesurée sur le film est de 80 %, elle chute à 5 % après le test de frottement. Le film apparaît très mat.

Cet exemple ne fait donc pas partie de l'invention

#### Exemple 14 : Comparatif

On réalise dans cet exemple une composition pour vernis incolore dans laquelle 20 on incorpore, comme seul polymère filmogène, la dispersion synthétisée à l'exemple 7. A l'aide d'un applicateur de type BIRD®, on réalise sur une plaque de verre un film humide d'épaisseur 150 µm. On applique également la composition sur l'ongle. Les 25 films obtenus après séchage sont transparents mais présentent un grand nombre de craquelures.

Cet exemple met en évidence le fait que toutes les compositions de latex comportant une phase interne de Tg inférieure à 20°C et au moins une phase externe de Tg supérieure à 40 °C ne permettent pas l'obtention de films corrects mais que seules 30 les compositions telles que définies par l'invention le permettent.

Cet exemple ne fait donc pas partie de l'invention.

## REVENDICATIONS :

1. Composition cosmétique comprenant une dispersion aqueuse de particules multiphasiques de polymère dans laquelle les particules de polymère comprennent au moins deux phases distinctes :
  - une première phase interne formée par un polymère P1 à caractère mou ayant une température de transition vitreuse (Tg1) inférieure à 20°C , et
  - une deuxième phase externe formée par un polymère P2 à caractère dur ayant une température de transition vitreuse (Tg2) supérieure à 40°C,la quantité de dispersion aqueuse dans la composition cosmétique étant comprise entre 10 et 95 % en poids.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère P1 a une Tg1 inférieure à 5°C et le polymère P2 une Tg2 supérieure à 60°C.
3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le polymère P1 représente 70 à 90 % en poids des particules et le polymère P2 représente de 10 à 30 % en poids des particules.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère P1 a une hydrophobie supérieure à celle du polymère P2.
5. Composition selon l'une des revendication 1 à 4, caractérisée en ce que les polymères P1 et P2 contiennent :
  - de 90 à 100 % en poids de motifs obtenus par polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe (I) constitué par les alkyl( $C_1-C_{16}$ ) esters de l'acide (méth)acrylique tels que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle et le (méth)acrylate de butyle, les hydroxy-alkyles esters de l'acide (méthacrylique), les esters vinyliques des acides carboxyliques linéaires ou ramifiés tels que l'acétate de vinyle et le stéarate de vinyle, le styrène, les alkylstyrènes tels que le méthylstyrène, les haloalkylstyrènes tels que le chlorométhylstyrène, le (méth)acrylamide, l'acrylonitrile, le chlorure de vinyle, les acides (méth)acryliques et leurs dérivés tels que les anhydrides, les monomères comportant des fonctions acides ou basiques tels que l'acide itaconique,

l'acide maléique, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques silanés tels que le méthacryloxypropyl triéthoxy ou triisopropoxysilane, les monomères contenant des groupes acétoacétoxy, tel que l' acétoacétoxyéthyl (méth)acrylate, et

- 5           - de 0 à 10 % en poids de motifs obtenus par polymérisation d'a moins un monomère choisi dans le groupe (II) constitué par les esters allyliques d'acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques, tels que l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle et le maléate ou phthalate de diallyle, les diènes conjugués tels que le butadiène et l'isoprène, les  
10          poly(méth)acrylates de polyol tels que le diméthacrylate d'éthyléneglycol ou de triéthylène glycol, le diméthacrylate de 1,3 ou 1,4 butyléneglycol, le diacrylate de 1,4 butanediol et le tétraacrylate de pentaérythritol, le triméthylolpropane triacrylate, les polyvinyl benzènes tels que le divinylbenzène ou le trivinylbenzène et les dérivés polyallyliques tels que  
15          le cyanurate de triallyle , l'isocyanurate de triallyle et le trimésate de triallyle,

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que :

- Pour le polymère P1, les monomères sont choisis parmi l'acrylate ou méthacrylate de butyle, l'acrylate ou le méthacrylate de méthyle,  
20          l'acrylate ou le méthacrylate d'éthyle ou d'éthyl-2 hexyle, le styrène  
Pour le polymère P2, les monomères sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le styrène, le chlorure de vinyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, l'hydroxyéthyl acrylate ou méthacrylate.

7. Composition selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce que le polymère  
25          le polymère P2 contient au moins 50% en poids de monomères hydrophobes.

8. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 dans un vernis à ongles incolore ou coloré, dans une base pour vernis ou dans une base de soin pour ongles.

9. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 dans un produit de maquillage.

10. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 dans un produit de soin et /ou d'hygiène de la peau.

11. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 dans un produit capillaire pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien ou la mise en forme des cheveux.
12. Produit de maquillage selon la revendication 8 pour le revêtement des ongles.
- 5 13. Produit de maquillage selon la revendication 9 pour le revêtement des cils ou des sourcils.
14. Produit de maquillage selon la revendication 9 pour le revêtement des lèvres.
15. Film obtenu par application et séchage de la composition selon l'une des revendications 1 à 7.
- 10 16. Film selon la revendication 15 ayant un module élastique supérieur à 60 MPa et une contrainte au seuil de déformation supérieure à 2,5 MPa.

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
**PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche

2803743

N° d'enregistrement  
nationalFA 582064  
FR 0000463

| <b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>   |  | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI   |  |  |
|--|--|-------------------------------|--|--|--|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes  |                               |  |  |  |
| Y  | WO 97 29734 A (OREAL ; MONDET JEAN (FR))<br>21 août 1997 (1997-08-21)<br>* revendications 9,14 *   | 1,8                           | A61K7/02<br>A61K7/027<br>A61K7/06<br>A61K7/043 |  |  |
| D,Y  | US 5 922 334 A (KRASNANSKY ROBERT ET AL)<br>13 juillet 1999 (1999-07-13)<br>* revendications 1,7,8 *   | 1,8                           |  |  |  |
| A  | US 5 882 635 A (MELLUL MYRIAM ET AL)<br>16 mars 1999 (1999-03-16)<br>* revendications 1,2 *  | 1,8                           |  |  |  |
| D,A  | WO 98 31329 A (OREAL ; MOUGIN NATHALIE (FR)) 23 juillet 1998 (1998-07-23)<br>* revendications 1,2,4 *  | 1,5                           |  |  |  |
| D,A  | US 5 601 808 A (MELLUL MYRIAM ET AL)<br>11 février 1997 (1997-02-11)<br>* revendications 1,4 *   | 1,5,8                         |  |  |  |
| A  | US 5 683 681 A (RAMIN ROLAND ET AL)<br>4 novembre 1997 (1997-11-04)<br>* revendications 1,14 *   | 1,5,8                         | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (Int.Cl.7)   |  |  |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1999, no. 13,<br>30 novembre 1999 (1999-11-30)<br>& JP 11 209244 A (KAO CORP),<br>3 août 1999 (1999-08-03)<br>* abrégé * | 1,8                           | A61K   |  |  |
| D,A  | US 4 158 053 A (GREENE JAMES A ET AL)<br>12 Juin 1979 (1979-06-12)<br>* revendications 1,10,11 *   | 1,5,8                         |  |  |  |
| A  | US 4 229 431 A (LEE JR HENRY L ET AL)<br>21 octobre 1980 (1980-10-21)<br>* revendications 1,4 *  | 1,8                           |  |  |  |
| 2  |  |                               |  |  |  |
| Date d'achèvement de la recherche  |  | Examinateur                   |  |  |  |
| 3 novembre 2000  |  | Voyiazoglou, D                |  |  |  |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS  |  |                               |  |  |  |
| X : particulièrement pertinent à lui seul  |  |                               |  |  |  |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  |  |                               |  |  |  |
| A : arrête-plan technologique  |  |                               |  |  |  |
| O : divulgation non écrite   |  |                               |  |  |  |
| P : document intercalaire  |  |                               |  |  |  |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention   |  |                               |  |  |  |
| E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. |  |                               |  |  |  |
| D : cité dans la demande   |  |                               |  |  |  |
| L : cité pour d'autres raisons   |  |                               |  |  |  |
| & : membre de la même famille, document correspondant  |  |                               |  |  |  |